

## 明 細 書

## 有機発光材料および有機材料の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、有機発光材料およびその製造方法に関し、特に発光素子の発光層に添加することにより緑色に発光する有機発光材料および有機材料の製造方法に関する。

## 10 背景技術

有機ELディスプレイは、発光素子として有機EL素子を配列形成してなる表示装置であり、その鮮やかさ、薄さなどから次世代フラットパネルディスプレイの候補として、脚光を浴びている。しかしながら、その実用化にいたるためには、有機EL素子における発光効率の高効率化、  
15 発光寿命の長寿命化が必須である。このような中、有機EL素子の発光効率および発光輝度の向上を目的として、一对の電極間にベンゾフルオランテン誘導体を含有する層を挟持した構成が提案されている（特開2002-69044号公報、特開2002-43058号公報、特開平10-189247号公報参照）。

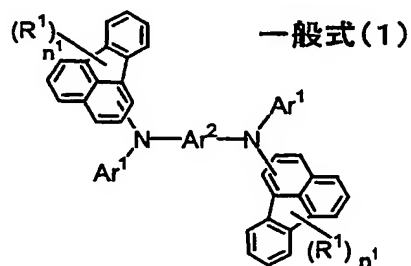
20 また、上記有機EL素子を用いた有機ELディスプレイにおいて、フルカラーディスプレイを実現する上では、発光効率、色純度、および信頼性の高い三原色（赤色、緑色、青色）の発光材料を用いることが不可欠である。これらのうち緑色の発光材料は、最も古くから研究されており、クマリンやキナクリドン等の、レーザー色素骨格を基本とした材料  
25 開発が続けられてきている（米国特許第4,736,032号明細書、米国特許第5,593,788号明細書参照）。

## 発明の開示

有機ELディスプレイの商品化にとって最も重要な課題は、高信頼性素子の獲得である。しかしながら、有機発光材料は、素子中で過酷な励起、失活課程の繰り返される条件下にさらされているため、素子構成中の有機材料の一部は化学変化を受けざるを得ない状況下にある、発光効率および信頼性の点で未だに充分でない。

そこで本発明は、発光効率および色純度が十分に良好でかつ信頼性のより高い、緑色の有機発光材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

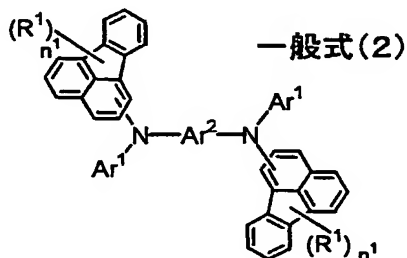
このような目的を達成するための本発明の第1の有機発光材料は、下記一般式(1)で示され、緑色発光する発光素子（例えば有機EL素子）の発光層に用いられることを特徴としている。



この一般式(1)中において、 $n^1$ は0以上3以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数10以下のアルキル基である。そして、 $n^1=2\sim3$ であって、フルオランテンにおける複数の置換部位（炭素原子の位置番号）に対して2～3個の $R^1$ が置換される場合、これらの $R^1$ はそれぞれが独立に炭素数10以下のアルキル基であって良い。また、 $Ar^1$ は、炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基であり、炭素数10以下の置換基を有していても良い。さらに、 $Ar^2$ は、環数1

～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導された二価基である。この二価基は、炭素数4以下の置換基を有しても良い。

また、本発明の第2の有機発光材料は、下記一般式(2)で示される  
5 有機発光材料である。



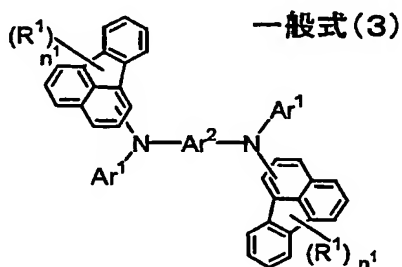
この一般式(2)は、上述の一般式(1)と同様であり、 $n^1$ 、 $R^1$ 、 $A r^1$ 、 $A r^2$ も上述した一般式(1)と同様である。しかしながら、第2の有機発光材料においては、一般式(2)において、 $A r^1$ を構成する  
10 一価基が無置換のフェニル基であり、かつ $A r^2$ を構成する二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基であり、かつ2つのフルオランテンがその位置番号3において窒素に結合している場合を除くこととする。

また、このような第2の有機発光材料は、緑色発光する発光素子（例えば有機EL素子）の発光層に用いられる発光性材料であることとする。

15 以上のような構成の本発明の第1の有機発光材料および第2の有機発光材料は、構成元素数が3であって非常に強固な分子骨格を有する。つまり、従来、緑色発光の有機発光材料として幅広く使用されているAlq3は、その構成元素数が5（炭素、水素、酸素、窒素、アルミニウム）である。また、この他にもクマリンやキナクリドン等の、従来の緑色発光の有機発光材料は、そのほとんどが構成元素数4以上である。これにより、  
20 本発明の有機発光材料は構成元素数が3と、従来の緑色発光の有機発光材料と比較して構成元素数が少なく、これによりより強固な分子

骨格が実現されるのである。したがって、本発明の有機発光材料は、緑色発光の有機発光材料としての耐性が高く劣化が小さく抑えられる。しかも、この有機発光材料を緑色発光の発光層に用いることにより、色度の高い高輝度発光の発光素子（例えば有機EL素子）が構成される。

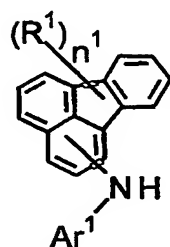
- 5      また、本発明は、上述した第1の有機発光材料および第2の有機発光材料の両方を含む下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法でもある。



- この一般式(3)は、上述の一般式(1)および一般式(2)と同様であり、 $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ も上述した一般式(1)および一般式(2)と同様であると共に、 $Ar^1$ を構成する一価基が無置換のフェニル基であり、かつ $Ar^2$ を構成する二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基である場合も含んでいる。
- 10

- このうち、第1の製造方法は、下記一般式(4)-1に示す化合物および一般式(4)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。
- 15

一般式(4)-1



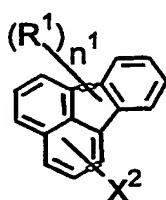
一般式(4)-2



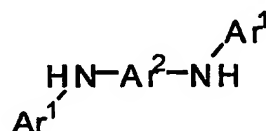
これらの一般式(4)-1および一般式(4)-2中における、 $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、上述した一般式(3)における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ と同様であることとする。また、一般式(4)-2中における $X^1$ は、ハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルスルホン酸エステル基である

また、第2の製造方法は、下記一般式(5)-1に示す化合物および一般式(5)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。

一般式(5)-1



一般式(5)-2



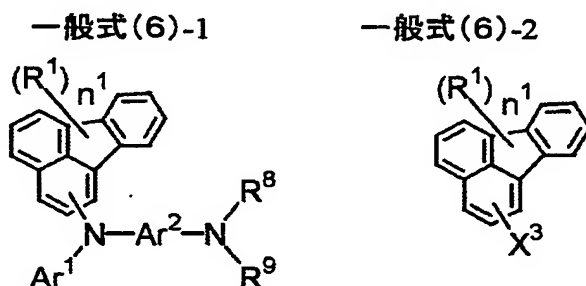
10

これらの一般式(5)-1および一般式(5)-2中における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、上述した一般式(3)における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ と同様であることとする。また、一般式(5)-1中における $X^2$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルスルホン酸エステル基であることとする。

15

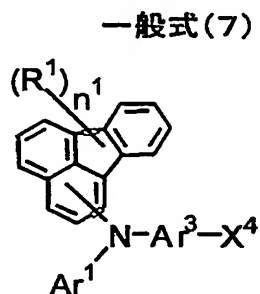
また、第3の製造方法は、下記一般式(6)-1に示す化合物および一

般式(6)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。



- 5      これらの一般式(6)-1および一般式(6)-2中における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、上述した一般式(3)における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ と同様であることとする。また、一般式(6)-1中における $R^8$ は水素原子或いは、 $Ar^1$ であり、 $R^9$ は水素原子であり、さらに、一般式(6)-2中における $X^3$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンシルホン酸エステル基であることとする。
- 10

また、第4の製造方法は、下記一般式(7)に示す化合物を、等量の金属(例えば銅)、金属塩(例えば銅、ニッケル)あるいは金属触媒(例えばニッケル、パラジウム、または銅)を用いて反応させる製造方法である。



15

この一般式(7)中における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ は、上述した一般式(3)

における  $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ と同様であることとする。また、一般式(7) 中における  $Ar^3$ は、環数1～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基であり、 $X^4$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。

このような第4の製造方法においては、上述した前記一般式(7)に示す化合物 $X^4$ をマグネシウムハライド、ボロン酸あるいはボロン酸エステルに変換した化合物と、一般式(7)に示す化合物とを反応させても良い。

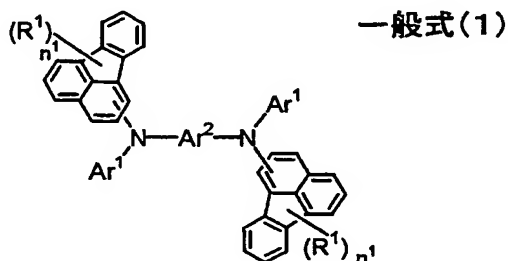
10 以上のような第1～第4の何れかの製造方法により、一般式(3)に示される有機材料が合成される。

#### 図面の簡単な説明

15 図1は、合成した構造式(2)の化合物のNMRのスペクトルである。

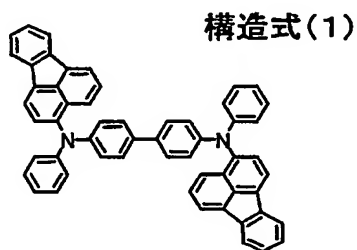
#### 発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施の形態を説明する。本発明の第1の有機発光材料は、下記一般式(1)で示され、緑色発光の発光素子(例えば有機EL素子)の発光層に用いられることを特徴としている。

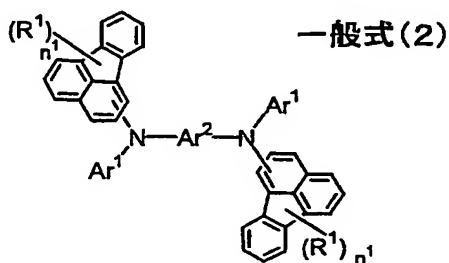


この一般式（１）中において、 $n^1$ は０以上３以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数１０以下のアルキル基である。そして、 $n^1=2\sim3$ であって、フルオランテンにおける複数の置換部位（炭素原子の位置番号）に対して２～３個の $R^1$ が置換される場合、これらの $R^1$ はそれぞれが独立に炭素数１０以下のアルキル基であって良い。また、 $Ar^1$ は、炭素数２０以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基であり、炭素数１０以下の置換基を有していても良い。さらに、 $Ar^2$ は、環数１～３の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数３０以下の環集合体から誘導された二価基である。この二価基は、炭素数４以下の置換基を有しても良い。

そして、このような緑色発光の有機発光材料の具体例としては、一般式（１）中の $Ar^1$ が無置換のフェニル基であり、 $n^1$ が０であり、 $Ar^2$ が無置換のビフェニルから誘導される二価基である下記構造式（１）の材料を例示することができる。



また、本発明の第２の有機発光材料は、下記一般式（２）で示される有機発光材料である。





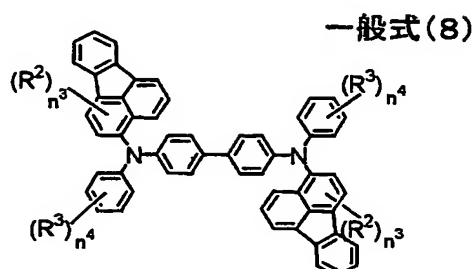
この一般式(2)中において、 $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は上述した一般式(1)と同様である。すなわち、 $n^1$ は0以上3以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数10以下のアルキル基である。そして、 $n^1=2\sim3$ であって、フルオランテンにおける複数の置換部位(炭素原子の位置番号)に対して $R^1$ が置換される場合、それぞれが独立に炭素数10以下のアルキル基であって良い。また、 $Ar^1$ は炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基であり、炭素数10以下の置換基を有しても良い。さらに、 $Ar^2$ は環数1～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導される二価基であり、炭素数4以下の置換基を有しても良い。ただし、この一般式(2)中において、一価基が無置換のフェニル基でありかつ二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基でありかつ2つのフルオランテンが位置番号3で窒素に結合している場合を除くこととする。つまり、第2の有機発光材料からは、上記構造式(1)の材料が除かれるのである。これに対し、第1の有機発光材料としては、ここで詳細に説明する本第2の有機発光材料が含まれることになる。

また、この有機発光材料(第2の有機発光材料)は、緑色発光する素子(例えば有機EL素子)の発光層に用いられる発光性材料であることとする。

特に、一般式(2)で示される中の $Ar^2$ を構成する環集合体としては、例えばビフェニル、ピナフチル、またはピアントラセニルを用いることができる。そして、 $Ar^2$ は、これらの環集合体から誘導される二価基に、炭素数4以下の置換基を有しても良い。

このような第2の有機発光材料のうち、一般式(2)で示される中の $Ar^2$ を構成する環集合体がビフェニルであり、 $Ar^1$ を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基がフェニル基である

場合の一例として、有機発光材料は下記一般式（８）に示される構成とすることができる。



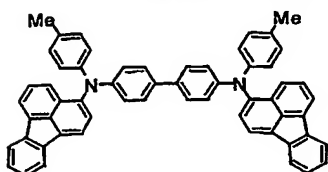
この一般式（８）中における、 $R^2$ 、 $n^3$ は、一般式（２）中の $R^1$ 、 $n^1$ に相当する。また、一般式（８）中の $R^3$ は一般式（２）中の $Ar^1$ が有する炭素数１０以下の置換基に相当し、一般式（８）中の $n^4$ は一般式（２）の $Ar^1$ が有する炭素数１０以下の置換基の数に相当する。そして、この一般式（８）中においてフルオランテンの各置換部位に結合された $n^3$ 個の $R^2$ は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基から選ばれたアルキル基であり、 $n^3$ は０以上３以下の整数であることとする。また、一般式（８）中における $n^4$ 個の $R^3$ は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、および*t*-ブチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基であり、 $n^4$ は０以上３以下の整数であることとする。ただし、一般式（８）に示したように、一般式（２）中における $Ar^1$ がフェニル基である場合には、 $n^4$ は１以上３以下の整数であることが好ましい。

そして、一般式（２）中の $Ar^1$ を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基が、炭素数１０以下の置換基を有しており、この置換基（すなわち一般式（８）における $R^3$ ）がメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、および*t*-ブチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基であるものは、後述するようにアモルファス性に優れた

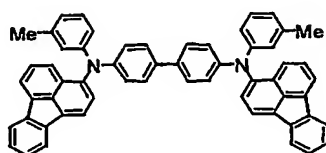
材料となる。

以上のような有機発光材料の具体例としては、下記構造式(2)-p～(3)-oの化合物を例示することができる。

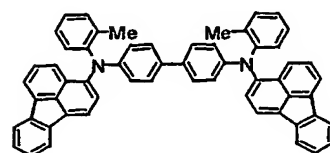
構造式(2)-p



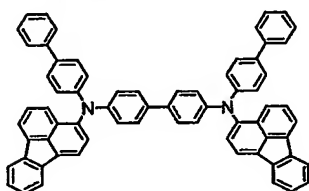
構造式(2)-m



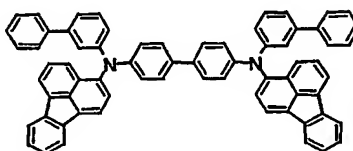
構造式(2)-o



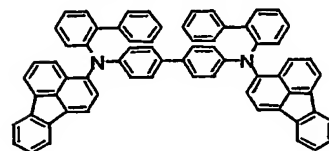
構造式(3)-p



構造式(3)-m

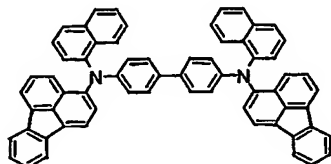


構造式(3)-o

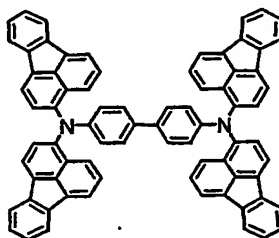


- 5 また、第2の有機発光材料のうち、上述した一般式(2)中の $A r^2$ を構成する環集合体がビフェニルである場合、 $A r^1$ を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基は、フェニル基であることに限定されることはない。例えば、この1価基は、フルオランテンやナフタレンから誘導された一価基であっても良い。このような有機発光材料の具体例としては、下記構造式(7)～(8)の化合物を例示することができる。
- 10

構造式(7)

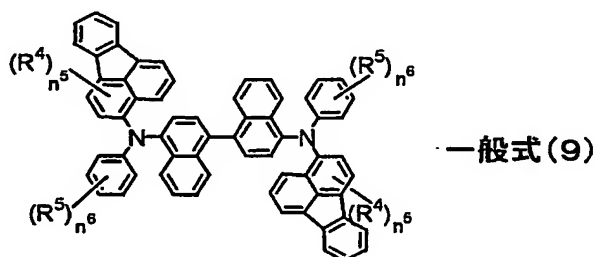


構造式(8)

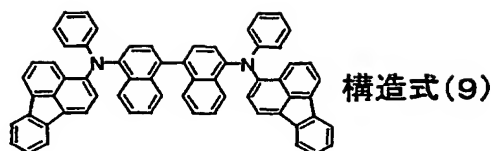


以上のうち、下記構造式(2)-p~(3)-oや、構造式(7)に示すように、一般式(2)中の $A r^1$ (置換基も含む)が、ビフェニル基、メチル基を有するフェニル基、またはナフチル基である有機発光材料は、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる。

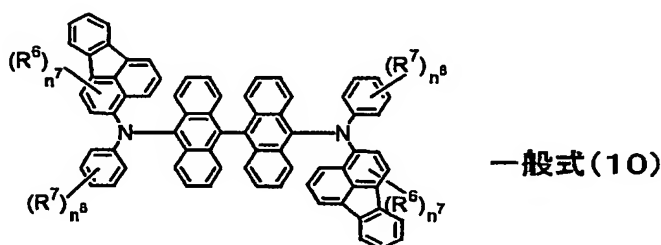
- 5     そして、一般式(2)で示される中の $A r^2$ を構成する環集合体がビナフチルである場合、有機発光材料は下記一般式(9)に示される構成であることが好ましい。



- この一般式(9)中における、 $R^4$ 、 $n^5$ は、一般式(2)中の $R^1$ 、 $n^1$ に相当する。また、一般式(9)中の $R^5$ は一般式(2)中の $A r^1$ が有する炭素数10以下の置換基に相当し、一般式(9)中の $n^6$ は一般式(2)の $A r^1$ が有する炭素数10以下の置換基の数に相当する。そして、この一般式(9)中においてフルオランテンの各置換部位に結合された $n^5$ 個の $R^4$ は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基から選ばれたアルキル基であり、 $n^5$ は0以上3以下の整数であることとする。また、一般式(9)中における $n^6$ 個の $R^5$ は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基であり、 $n^6$ は0以上3以下の整数であることとする。
- 20     このような有機発光材料の具体例としては、下記構造式(9)の化合物を例示することができる。特にこの構造式(9)に示す有機発光材料は、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる。



さらに、一般式(2)で示される中の $A r^2$ を構成する環集合体がピアントラセニルである場合、有機発光材料は下記一般式(10)に示される構成であることが好ましい。



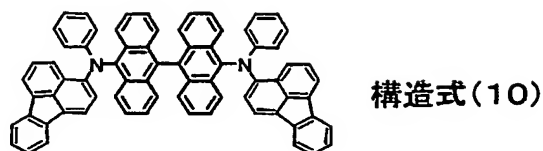
5

この一般式(10)中における、 $R^6$ 、 $n^7$ は、一般式(2)中の $R^1$ 、 $n^1$ に相当する。また、一般式(10)中の $R^7$ は一般式(2)中の $A r^1$ が有する炭素数10以下の置換基に相当し、一般式(10)中の $n^8$ は一般式(2)の $A r^1$ が有する炭素数10以下の置換基の数に相当する。そして、この一般式(10)中においてフルオランテンの各置換部位に結合された $n^7$ 個の $R^6$ は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基から選ばれたアルキル基であり、 $n^7$ は0以上3以下の整数であることとする。また、一般式(10)中における $n^8$ 個の $R^7$ は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基であり、 $n^8$ は0以上3以下の整数であることとする。

10

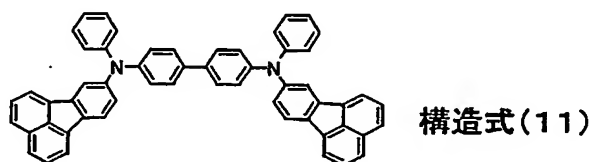
15

このような有機発光材料の具体例としては、下記構造式(10)の化合物を例示することができる。



尚、一般式(2)で示される第2の有機発光材料として、一般式(8)～(10)および構造式(1)～(9)では、2つのフルオランテンが、それぞれの炭素原子の位置番号3で窒素に結合している場合を例示した。

- 5   しかしながら、第2の有機発光材料は、これに限定されることなく、例えば下記構造式(11)に示すように、他の位置番号で窒素に結合している化合物であっても良い。特にこの構造式(11)に示す有機発光材料は、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる。



- 10   このように、フルオランテンが、他の位置番号〔構造式(11)では位置番号8〕で窒素に結合している場合であっても、一般式(2)における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、一般式(8)～(10)を用いて説明したと同様であることとする。

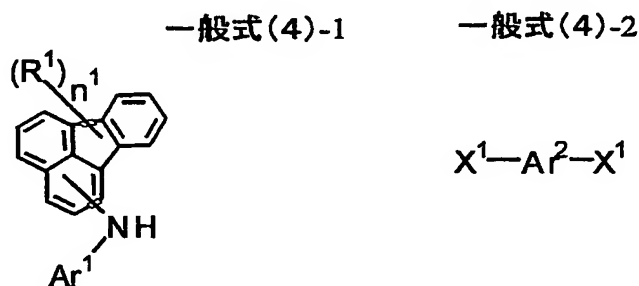
- 15   以上説明した第1および第2の有機発光材料は、有機素子の発光層を構成する材料として用いられ、特に緑色発光の有機素子における発光層に発光性を有するゲスト材料として用いられる。これにより、色度の良好な緑色発光の有機素子を得ることができる。

- 20   特に、以上説明した本発明の第1の有機発光材料および第2の有機発光材料は、構成元素数が3であって非常に強固な分子骨格を有する。つまり、従来、緑色発光の有機発光材料として幅広く使用されているA1

q 3 は、その構成元素数が 5（炭素、水素、酸素、窒素、アルミニウム）である。また、この他にもクマリンやキナクリドン等の、従来の緑色発光の有機発光材料は、そのほとんどが構成元素数 4 以上である。これにより、本発明の有機発光材料は構成元素数が 3 と、従来の緑色発光の有機発光材料と比較して構成元素数が少なく、これによりより強固な分子骨格が実現されるのである。したがって、本発明の有機発光材料は、緑色発光の有機発光材料としての耐性が高く劣化が小さく抑えられる。しかも、この有機発光材料を緑色発光の発光層に用いることにより、色度の高い高輝度発光の有機素子が構成される。

次に、上記一般式（1）に示す第 1 の EL 発光材料および上記一般式（2）に示す第 2 の有機発光材料の製造方法を説明する。尚、ここで示す製造方法で得られる有機材料は、有機発光材料として用いられるものに限定されるものではない。

まず、このような有機材料を得るための第 1 の製造方法は、（4）-1 に示す化合物および一般式（4）-2 に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。



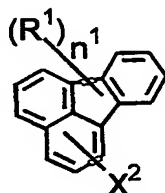
これらの一般式（4）-1および一般式（4）-2中における、 $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、上述した第 1 の有機発光材料および第 2 の有機発光材料の説明に用いた各一般式における  $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ と同様である

こととする。また、一般式(4)-2中における $X^1$ は、ハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルスルホン酸エステル基であることとする。 $X^1$ がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

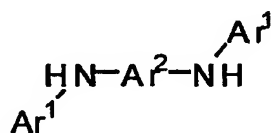
特に、このような第1の製造方法では、一般式(4)-2中の $Ar^2$ を構成する環集合体として例えば、ビフェニル、ビナフチル、およびビアントラセニルが好適に用いられる。

また、上記有機材料を得るための第2の製造方法は、下記一般式(5)-1に示す化合物および一般式(5)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。

一般式(5)-1



一般式(5)-2



これらの一般式(5)-1および一般式(5)-2中における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、上述した第1の有機発光材料および第2の有機発光材料の説明に用いた各一般式における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ と同様であることとする。また、一般式(5)-1中における $X^2$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルスルホン酸エステル基であることとする。 $X^2$ がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

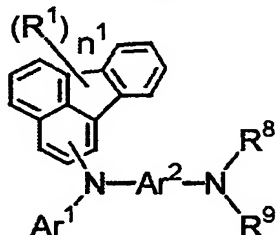
特に、このような第2の製造方法では、一般式(5)-2中の $Ar^2$ を構成する環集合体として例えば、ビフェニル、ビナフチル、およびビアントラセニルが好適に用いられる。

そして、第3の製造方法は、下記(6)-1に示す化合物および一般式(6)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。

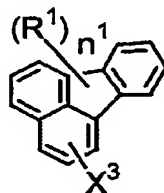


金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。

一般式(6)-1



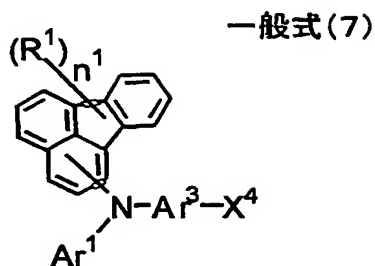
一般式(6)-2



これらの一般式(6)-1および一般式(6)-2中における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、上述した第1の有機発光材料および第2の有機発光材料の説明に用いた各一般式における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ と同様であることとする。また、一般式(6)-1中における $R^8$ は水素原子或いは $Ar^1$ であり、 $R^9$ は水素原子であり、さらに、一般式(6)-2中における $X^3$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルスルホン酸エステル基であることとする。 $X^3$ がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

特に、このような第3の製造方法では、一般式(6)-1中の $Ar^2$ を構成する環集合体として例えば、ビフェニル、ビナフチル、およびビアントラセニルが好適に用いられる。

また、第4の製造方法は、下記一般式(7)に示す化合物を、等量の金属(銅)、金属(銅またはニッケル)塩あるいは金属触媒(ニッケル触媒、パラジウム触媒、または銅触媒)を用いて反応させる製造方法である。



これらの一般式(7)中における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ は、上述した第1の有機発光材料および第2の有機発光材料の説明に用いた各一般式における $n^1$ 、 $R^1$ 、 $Ar^1$ と同様であることとする。また、一般式(7)中における $Ar^3$ は、環数1～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基であり、 $X^4$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルスルホン酸エステル基であることとする。 $X^4$ がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

特に、このような第4の製造方法では、一般式(7)中の $Ar^3$ を構成する環集合体として例えば、ベンゼン、ナフタレン、或いはアントラセンから誘導された二価基が好適に用いられる。

また、このような第4の製造方法においては、上述した前記一般式(7)に示す化合物 $X^3$ をマグネシウムハライド、ボロン酸あるいはボロン酸エステルに変換した化合物と、一般式(7)に示す化合物とを反応させても良い。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。ここでは、一般式(5)-1および一般式(5)-2を用いて説明した第2の製造方法によって有機発光材料を合成する方法を説明する。

#### <実施例1>

次のようにして構造式(1)の化合物を合成した。

5 先ず、トルエン(200 ml)、トリ(*t*-ブチル)ホスフィン(0.4 g, 20 mmol)、酢酸パラジウム(0.1 g, 4.5 mmol)、*N,N*-ジフェニルベンジジン(4.8 g, 14 mmol)、ナトリウム*t*-ブトキシド(4.8 g, 50 mmol)の混合物に、3-ブロモフルオランテン(9.0 g, 32 mmol)を3回に分けて投入し、90℃にて50時間反応加熱した。

10 室温まで冷却後、結晶をろ過し、少量のトルエンで洗浄した。粗品をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、得られた生成物を昇華精製したところ、構造式(1)の化合物(3.5 g, 34%)を得た。

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

15 (a) MS [TOF]  $m/z = 736.4$  [ $(M^+)$ ]

(b)  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 7.00 (m, 2H), 7.10–7.18 (8H), 7.20–7.28 (4H), 7.30–7.47 (12H), 7.65 (d, 2H,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ ), 7.70–7.80 (8H)

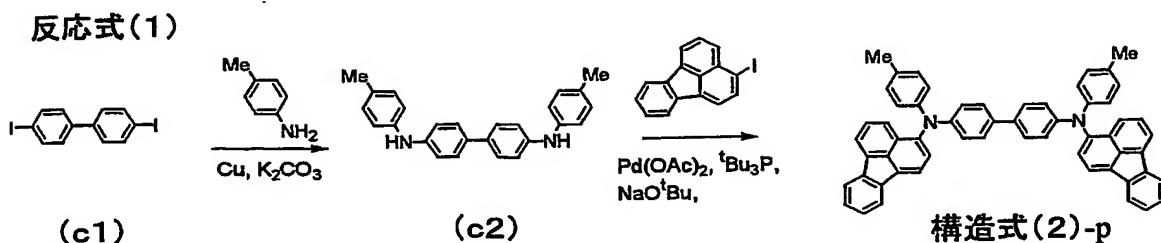
20 (c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 443 nm

(d) 蛍光スペクトルピーク 543 nm (in Dioxane)

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(1)の化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(1)の化合物のフィルムが、  
25 色度の良好な緑色発光であることが確認された。

<実施例2>

下記反応式（１）に従って、構造式（２）-pの化合物を合成した。



まず、(c1) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビフェニル (35 g, 86 mmol) を、4-メチルアニリン (92 g, 86 mmol)、銅粉 (2.7 g, 43 mmol)、炭酸カリウム (12 g, 86 mmol) とともに、170℃で24時間攪拌した。反応容器にテトラヒドロフラン (400 ml) を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、酢酸エチル、n-ヘキサン、およびアセトニトリルで洗浄後、結晶を乾燥し、(c2) N, N'-ビス (4-メチルフェニル) ベンジジン (13 g, 40%) を得た。

次いで、3-ヨードフルオランテン (20 g, 70 mmol)、酢酸パラジウム (0.2 g, 0.89 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (0.6 g, 3.0 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (7.9 g, 82 mmol)、乾燥トルエン (370 ml) の混合液に、(c2) N, N'-ビス (4-メチルフェニル) ベンジジン (11 g, 28 mmol) を3回に分けて加え、110℃で18時間攪拌した。反応液を室温まで冷却してろ過し、ろ液を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、構造式 (2) -p のジフルオランテニル (8.8 g, 42%) を得た。

得られた化合物について、(a) 質量分析 (MS)、(b) 核磁気共鳴分析 (NMR)、(c) 可視紫外吸収スペクトル分析 (UV-VIS)、および (d) 蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

(a) MS [TOF]  $m/z = 763.7$  [ ( $M^+$ ) ]

(b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 2.16 (s, 6H), 7.06 (s, 10H), 7.08 (m, 2H), 7.29–7.43 (12H), 7.65 (d, 2H,  $J=6.5\text{ Hz}$ ), 7.80–7.89 (8H)

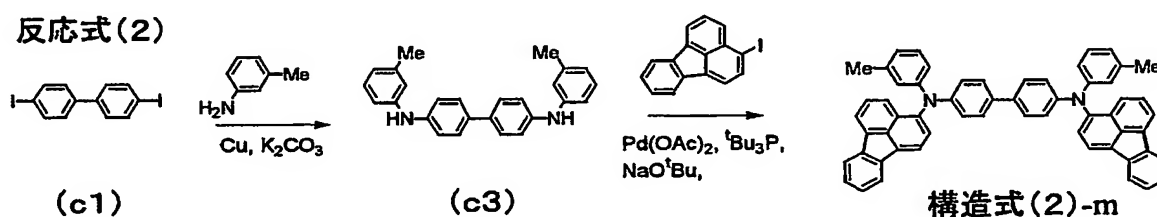
5 (c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 451 nm

(d) 蛍光スペクトルピーク 551 nm (in Dioxane)

上記 (a) と (b) の分析結果から、実施例の合成法により、構造式 (2) -p の化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (2) -p の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

### <実施例 3>

下記反応式 (2) に従って、構造式 (2) -m の化合物を合成した。



15 先ず、(c1) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビフェニル (20 g, 49 mmol)、3-メチルアニリン (195 g, 1.8 mol)、銅粉 (11 g, 160 mmol)、炭酸カリウム (25 g, 180 mmol) を、170℃で24時間加熱した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン (400 ml) を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、テトラヒドロフラン-メタノールから再結晶し、さらにアセトニトリルで2回スラリー洗浄して、(c3) N,N'-ビス (3-メチルフェニル) ベンジジン (3.1 g, 17%) を得た。

20 次いで、3-ヨードフルオランテン (5.9 g, 18 mmol)、酢酸パラ

ジウム (55 mg, 0.25 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (0.2 ml, 0.82 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (2.4 g, 25 mmol)、乾燥トルエン (100 ml) の混合液に、(c3) N, N'-ビス (3-メチルフェニル) ベンジジン (3.0 g, 8.2 mmol) を3回に分けて  
5 加え、100℃で17時間攪拌した。反応容器を冷却し、テトラヒドロフラン (450 ml) を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。得られた結晶をキシレンから再結晶して、構造式 (2) -m のジフルオランテニル体 (3.0 g, 48%) を得た。

得られた化合物について、(a) 質量分析 (MS)、(b) 核磁気共  
10 鳴分析 (NMR)、(c) 可視紫外吸収スペクトル分析 (UV-VIS)、および (d) 蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

(a) MS [TOF]  $m/z = 763.7$  [ $(M^+)$ ]

(b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 2.13 (s, 6H), 6.  
15 82 (m, 2H), 6.92-6.98 (4H), 7.08-7.15 (6H), 7.31-7.45 (12H), 7.65 (d, 2H,  $J = 8 \text{ Hz}$ ), 7.81-7.80 (8H)

(c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 448 nm

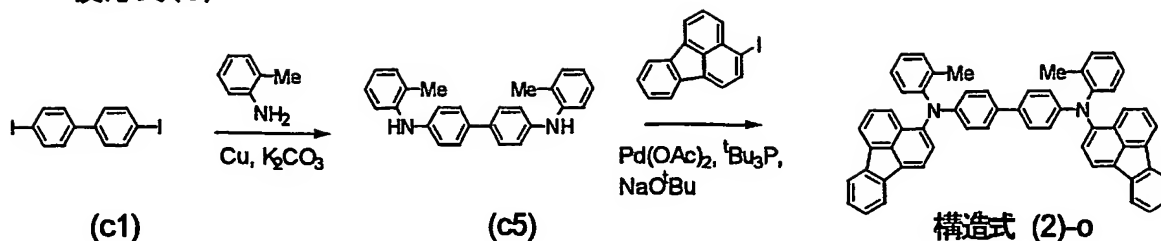
(d) 蛍光スペクトルピーク 546 nm (in Dioxane)

20 上記 (a) と (b) の分析結果から、実施例の合成法により、構造式 (2) -m の化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (2) -m の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

#### <実施例 4>

25 下記反応式 (3) に従って、構造式 (2) -o の化合物を合成した。

## 反応式(3)



先ず、(c1) 4, 4'-ジヨード-1, 1'-ビフェニル (19 g, 47 mmol)、2-メチルアニリン (180 g, 1.7 mol)、銅粉 (10 g, 160 mmol)、炭酸カリウム (23 g, 170 mmol) を、170℃  
 5 で23時間加熱した。反応容器を冷却して固形物をろ取り、テトラヒドロフランで洗浄した。得られた洗浄液を減圧留去し、粗結晶を得た。粗結晶をテトラヒドロフラン-メタノールから再結晶して、(c5) N, N'-ビス(2-メチルフェニル)ベンジジン (11 g, 64%) を得た。

3-ヨードフルオランテン (18 g, 55 mmol)、酢酸パラジウム (170 mg, 0.76 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (0.51 g, 2.5 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (7.2 g, 75 mmol)、乾燥キシレン (370 ml) の混合液に、(c5) N, N'-ビス(2-メチルフェニル)ベンジジン (9.2 g, 25 mmol) を3回に分けて加え、100℃で17時間  
 15 攪拌した。反応容器を冷却し、テトラヒドロフランを加え、ろ過した。液を濃縮して得られた結晶をメタノールでスラリー洗浄し、キシレンから4回再結晶して、構造式(2)-oに示すジフルオランテニル体 (6.2 g, 32%) を得た。

得られた化合物について、(a) 質量分析 (MS)、(b) 核磁気共鳴分析 (NMR)、(c) 可視紫外吸収スペクトル分析 (UV-VIS)、  
 20 および (d) 蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得

た。また、図 1 には、ここで得られた構造式 (2) -o の化合物の NMR のスペクトルを示す。

(a) MS [TOF]  $m/z = 763.3$  [ $M^+$ ]

(b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm); 2.09 (s, 6H), 6.91 (m, 2H), 7.09 (dt, 2H,  $J = 7\text{ Hz}$ , 7 Hz), 7.10–7.19 (6H), 7.22–7.28 (4H), 7.29–7.44 (10H), 7.61 (d, 2H,  $J = 8\text{ Hz}$ ), 7.75 (d, 2H,  $J = 8\text{ Hz}$ ), 7.78–7.88 (6H)

(c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 455 nm

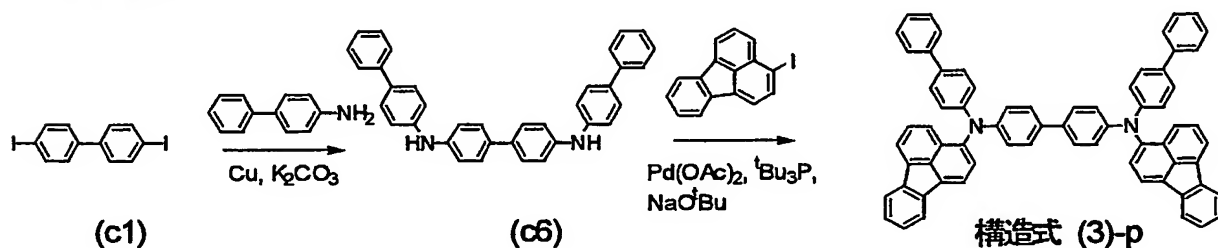
(d) 蛍光スペクトルピーク 536 nm (in Dioxane)

上記 (a) と (b) の分析結果から、実施例の合成法により、構造式 (2) -o の化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (11) の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

#### 15 <実施例 5>

下記反応式 (4) に従って、構造式 (3) -p の化合物を合成した。

反応式(4)



まず、(c1) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビフェニル (9.0 g, 23 mmol)、4-アミノビフェニル (38g, 230mmol)、銅粉 (6.9g, 110mmol)、炭酸カリウム (15 g, 110 mmol) を、100℃で15時間加熱した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。



得られた固体をテトラヒドロフラン（400 ml）を加え、ろ過し、溶剤を減圧留去した。残さを、熱キシレンスラリー洗浄して、（c6）N，N'－ビス（4－ビフェニル）ベンジジン（5.5 g, 49%）を得た。

3－ヨードフルオランテン（4.5 g, 9.2 mmol）、酢酸パラジウム（60 mg, 0.27 mmol）、トリ－t－ブチルホスフィン（0.18 g, 0.89 mmol）、ナトリウム－t－ブトキシド（2.7 g, 29 mmol）、乾燥キシレン（200 ml）の混合液に、（c6）N，N'－ビス（4－ビフェニル）ベンジジン（10 g, 20 mmol）を3回に分けて加え、110℃で12時間攪拌した。反応容器を冷却し、ろ過した。得られた固体を、キシレン、酢酸エチルで洗浄後、テトラヒドロフランで抽出した。ろ液を濃縮して得られた固体を、酢酸エチル、熱キシレンでスラリー洗浄して、構造式（3）-pに示すジフルオランテニル体（5.3 g, 30%）を得た。

得られた化合物について、（a）質量分析（MS）、（b）核磁気共鳴分析（NMR）、（c）可視紫外吸収スペクトル分析（UV－VIS）、および（d）蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

（a）MS [TOF]  $m/z = 887.9$  [ ( $M^+$ ) ]

（b） $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm) 7.15 (m, 2H), 7.19－7.51 (32H), 7.65 (d, 2H,  $J = 8$  Hz), 7.83－7.90 (8H)

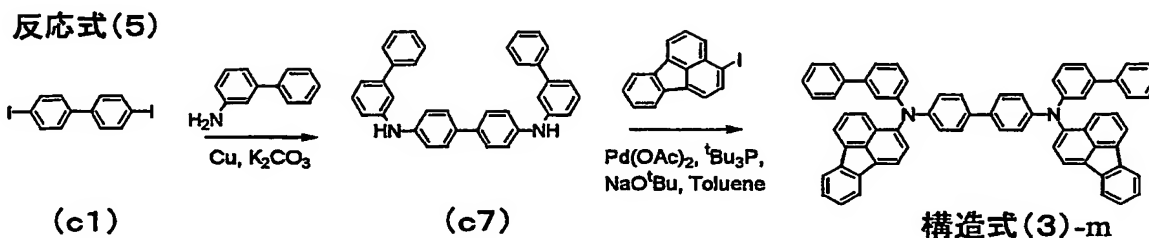
（c）UV－VIS 吸収スペクトルピーク 450 nm

（d）蛍光スペクトルピーク 546 nm (in Dioxane)

上記（a）と（b）の分析結果から、実施例の合成法により、構造式（3）-pの化合物が合成されたことが確認された。また上記（d）の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式（11）の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

## &lt;実施例 6&gt;

下記反応式 (5) に従って、構造式 (3) -m の化合物を合成した。



5 先ず、(c1) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビフェニル (6.0 g, 15 mmol)、  
3-アミノビフェニル (25 g, 150 mmol)、銅粉 (4.6 g, 73 mmol)、炭酸カリウム (10 g, 73 mmol) を、100℃で20時間加熱した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗淨した。得られた固体をテトラヒドロフラン (400 ml) を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、熱キシレンスラリー洗淨して (c7) N, N'-ビス (3-ビフェニル) ベンジジン (3.0 g, 41%) を得た。

15 次いで、3-ヨードフルオランテン (4.4 g, 13 mmol)、酢酸パラジウム (40 mg, 0.18 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (0.12 g, 0.59 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (1.8 g, 19 mmol)、乾燥キシレン (110 ml) の混合液に、(c7) N, N'-ビス (3-ビフェニル) ベンジジン (3.0 g, 6.1 mmol) を3回に分けて加え、110℃で20時間攪拌した。反応容器を冷却し、ろ過した。得られた固体を、キシレン、酢酸エチルで洗淨後、テトラヒドロフランで抽出した。抽出液を濃縮して得られた固体を、酢酸エチル、熱キシレンでスラリー洗淨して、構造式 (3) -m のジフルオランテニル体 (1.4 g, 26%) を得た。

得られた化合物について、(a) 質量分析 (MS)、(b) 核磁気共

鳴分析 (NMR)、(c) 可視紫外吸収スペクトル分析 (UV-VIS)、および (d) 蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

(a) MS [TOF]  $m/z = 887.2$  [ $M^+$ ]

5 (b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 7.09 (ddd, 2H,  $J = 1\text{ Hz}, 2\text{ Hz}, 8\text{ Hz}$ ), 7.19 (dt, 4H,  $J = 2\text{ Hz}, 8\text{ Hz}$ ), 7.23 (dt, 2H,  $J = 2\text{ Hz}, 8\text{ Hz}$ ), 7.26 – 7.49 (26H), 7.69 (d, 2H,  $J = 8\text{ Hz}$ ), 7.83 – 7.90 (8H)

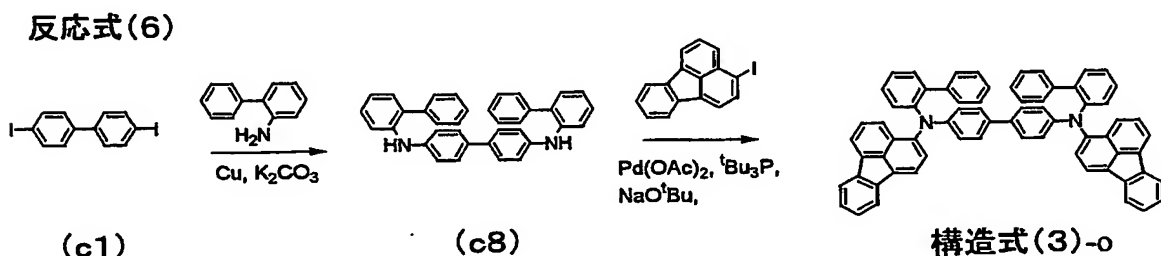
10 (c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 443 nm

(d) 蛍光スペクトルピーク 541 nm (in Dioxane)

上記 (a) と (b) の分析結果から、実施例の合成法により、構造式 (3)-m の化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (3)-m の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

#### <実施例 7>

下記反応式 (6) に従って、構造式 (3)-o の化合物を合成した。



20 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

まず、(c1) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビフェニル (11 g, 27 mmol) を、2-アミノビフェニル (46 g, 273 mmol)、銅粉 (12 g, 180 mmol)、炭酸カリウム (27 g, 200 mmol)、o-ジクロロベンゼン (200 ml) とともに、170℃で45時間攪拌

した。反応容器にテトラヒドロフラン（500 ml）を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、カラムクロマトグラフィーで精製して、（c 8）N，N′-ビス（2-ビフェニル）ベンジジン（3.4 g，25 %）を得た。

- 5 次いで、3-ヨードフルオランテン（3.4 g，10 mmol）、酢酸パラジウム（63 mg，0.28 mmol）、トリ-*t*-ブチルホスフィン（0.2 ml，0.93 mmol）、ナトリウム-*t*-ブトキシド（2.7 g，28 mmol）、乾燥キシレン（70 ml）の混合液に、（c 8）N，N′-ビス（2-ビフェニル）ベンジジン（2.3 g，4.7 mmol）を3回に分けて加え、110℃で20時間攪拌した。反応液を室温まで冷却してろ過し、ろ液を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、構造式（3）-oのジフルオランテニル体（1.4 g，34 %）を得た。
- 10

得られた化合物について、（a）質量分析（MS）、（b）核磁気共鳴分析（NMR）、（c）可視紫外吸収スペクトル分析（UV-VIS）、および（d）蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

15

（a）MS [TOF]  $m/z = 886.4$  [ ( $M^+$ ) ]

（b） $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 6.79 (tt, 2H,  $J = 1\text{ Hz}, 7\text{ Hz}$ ), 6.84–6.89 (6H), 6.93 (d, 4H,  $J = 8\text{ Hz}$ ), 7.12–7.21 (8H), 7.24–7.42 (18H), 7.60 (d, 2H,  $J = 8\text{ Hz}$ ), 7.75 (m, 2H), 7.80 (m, 2H)

20

（c）UV-VIS 吸収スペクトルピーク 448 nm

（d）蛍光スペクトルピーク 532 nm (in Dioxane)

25

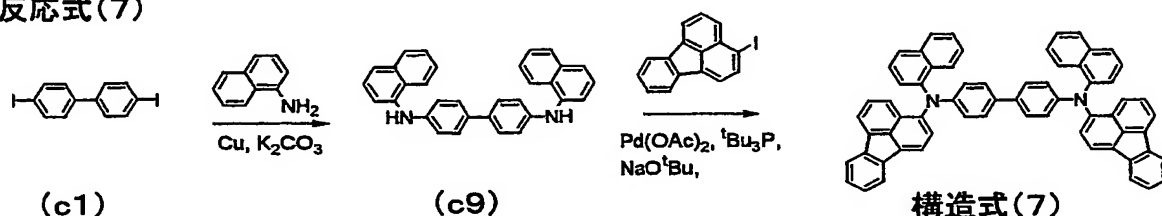
上記（a）と（b）の分析結果から、実施例の合成法により、構造式

(3) -oの化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の吸収スペクトルピークから、合成された構造式(3) -oの化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

# <実施例8>

5 下記反応式(7)に従って、構造式(7)の化合物を合成した。

## 反応式(7)



10 先ず、(c1) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビフェニル(21g, 52mmol)、1-アミノナフタレン(75g, 520mmol)、銅粉(17g, 260mmol)、炭酸カリウム(36g, 260mmol)をキシレン(1.5l)とともに、100℃で20時間攪拌した。反応容器を冷却し、固形物をろ取り、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン(500ml)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、メタノールスラリー洗浄して、(c9) N, N'-ビス(1-ナフチル)ベンジジン(3.0g, 14%)を得た。

15 次いで、3-ヨードフルオランテン(4.9g, 15mmol)、酢酸パラジウム(50Mg, 0.22mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(0.15g, 0.74mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(2.0g, 21mmol)、乾燥キシレン(120ml)の混合液に、(c9) N, N'-ビス(1-ナフチル)ベンジジン(3.0g, 6.9mmol)

20 を3回に分けて加え、110℃で20時間攪拌した。反応容器を冷却し、固形物をろ取り、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をキシレンに加熱溶解させ、不要物をろ過し、ろ液を減圧留去した。得られ

た固体を酢酸エチル、熱キシレンで順次スラリー洗浄を行い、構造式(7)に示すジフルオランテニル体(2.1g, 36%)を得た。

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

(a) MS [TOF]  $m/z = 835.8$  [ $M^+$ ]

(b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 7.18 (d, 2H,  $J = 7\text{ Hz}$ ), 7.25–7.49 (22H), 7.68–7.75 (6H), 7.79 (m, 2H), 7.84–7.92 (6H), 8.06 (m, 2H)

(c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 441 nm

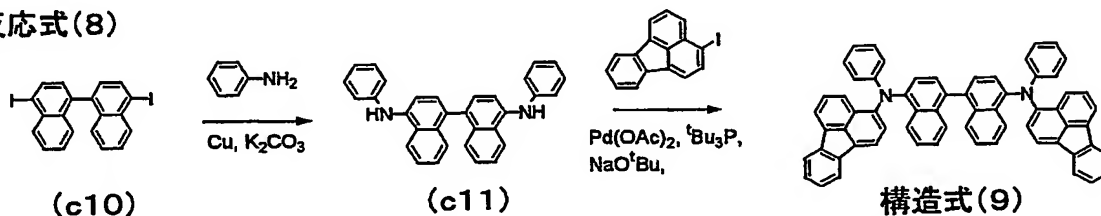
(d) 蛍光スペクトルピーク 543 nm (in Dioxane)

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(7)の化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(7)の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

#### <実施例9>

下記反応式(8)に従って、構造式(9)の化合物を合成した。

反応式(8)



20

まず、(c10) 4,4'-ジヨード-1,1'-ビナフタレン(60g, 120mmol)、アニリン(400ml)、銅粉(23g, 360mmol)

1)、炭酸カリウム (49 g, 360 mmol) とともに 140℃ で 7 時間加熱した。反応液を冷却後、結晶物をろ別、テトラヒドロフラン洗浄した母液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた結晶をスラリー洗浄し、(c11) ジフェニル置換体 (12 g, 23%) を得た。

次いで、3-ヨードフルオランテン (20 g, 61 mmol)、酢酸パラジウム (0.19 g, 0.85 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (0.6 ml, 2.8 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (7.9 g, 82 mmol)、トルエン (370 ml) の混合液に (c11) ジフェニル置換体 (12 g, 28 mmol) を 3 回に分けて加え、100℃ で 5 時間加熱した。反応液を冷却後、結晶物をろ別、テトラヒドロフラン洗浄した母液を濃縮した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、構造式 (9) のジフルオランテニル体 (8.6 g, 38%) を得た。

得られた化合物について、(a) 質量分析 (MS)、(b) 核磁気共鳴分析 (NMR)、(c) 可視紫外吸収スペクトル分析 (UV-VIS)、および (d) 蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

(a) MS [TOF]  $m/z = 835.7$  [ $M^+$ ]

(b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 6.95 (t, 4H,  $J = 7\text{ Hz}$ ), 7.11 (d, 8H,  $J = 7\text{ Hz}$ ), 7.27–7.36 (12H), 7.41 (d, 4H,  $J = 7\text{ Hz}$ ), 7.44–7.54 (12H)

(c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 426 nm

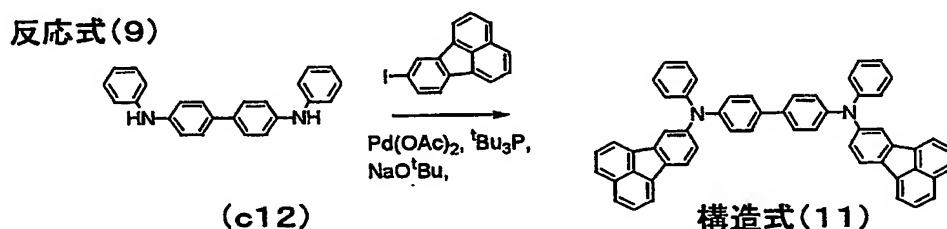
(d) 蛍光スペクトルピーク 516 nm (in Dioxane)

上記 (a) と (b) の分析結果から、実施例の合成法により、構造式

(9) の化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (9) の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

# <実施例 10>

- 5 下記反応式 (9) に従って、構造式 (11) の化合物を合成した。



- 10 先ず、8-ヨードフルオランテン (20 g, 61 mmol)、酢酸パラジウム (0.30 g, 1.3 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (1.0 g, 5.0 mmol)、ナトリウム-*t*-ブトキシド (8.1 g, 84 mmol)、トルエン (340 ml) の混合液に (c12) ジフェニルベンジジン (9.3 g, 28 mmol) を3回に分けて加え、90℃で18時間加熱した。反応液を冷却後、結晶物をろ別、テトラヒドロフラン洗浄した母液を濃縮した。残さをアセトニトリル-テトラヒドロフランを用いて5回スラリー洗浄して精製し、構造式 (11) のジフルオラン
- 15 テニル体 (12.2 g, 60%) を得た。

得られた化合物について、(a) 質量分析 (MS)、(b) 核磁気共鳴分析 (NMR)、(c) 可視紫外吸収スペクトル分析 (UV-VIS)、および (d) 蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

- 20 (a) MS [TOF]  $m/z = 736.2$  [ $M^+$ ]  
 (b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) ; 7.06 (tt, 2H,  $J = 1\text{ Hz}, 8\text{ Hz}$ ), 7.14 (dd, 2H,  $J = 2\text{ Hz}, 8\text{ Hz}$ ),



7. 2 2 (m, 8 H), 7. 3 1 (m, 4 H), 7. 5 1 (d t, 4 H, J = 2 H z, 9 H z), 7. 5 8 (d d, 2 H, J = 7 H z, 8 H z), 7. 6 1 (d d, 2 H, J = 7 H z, 8 H z), 7. 7 0 (d, 2 H, J = 2 H z), 7. 7 9 – 7. 8 8 (1 0 H)

5 (c) UV-VIS 吸収スペクトルピーク 4 3 3 n m

(d) 蛍光スペクトルピーク 5 3 5 n m (in Dioxane)

上記 (a) と (b) の分析結果から、実施例の合成法により、構造式 (1 1) の化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (1 1) の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

#### 《評価結果》

下記表 1 には、各実施例 1 ~ 1 0 で合成した各有機発光材料 (ジフルオランテニル体) について、蛍光量子収率 (溶液中) の測定、熱分析による結晶化温度 (T c) およびガラス転移温度 (T g) の測定を行った結果を示す。この表 1 には、結晶化温度 (T c) - ガラス転移温度 (T g) の値をアモルファス性を表す値として示した。また、表 1 には、各有機発光材料を用いて構成された有機電界発光素子について、色度および輝度の半減寿命を測定した結果を示す。この有機電界発光素子は、各実施例 1 ~ 1 0 で合成した各有機発光材料をゲスト材料とし、特定のアリールアントラセン系ホスト材料とともに発光層を構成したものである。なお、色度については、有機電界発光素子内に共振器構造を有さない場合 (通常) と、共振器構造を有する場合 (共振) の値を示した。ここで、共振器構造を有する有機電界発光素子では、発光層を含む有機層の膜厚を調整することにより発光層で生じた発光光を共振させて取り出す構成となっている。

表 1

実施例 No.	構造式	材料		素子	
		蛍光量子収率 (溶液中)	アモルファス性 T <sub>c</sub> -T <sub>g</sub>	色度 通常／共振	半減寿命
1	構造式(1)	0.77	223-154=69	(0.358, 0.598)／ (0.285, 0.677)	10,000h以上
2	構造式(2)-p	0.75	223-155=73	(0.400, 0.572)／ (0.359, 0.627)	35,000h相当
3	構造式(2)-m	0.69	237-146=91*	(0.359, 0.604)／ (0.290, 0.681)	65,000h相当*
4	構造式(2)-o	0.32	225-162=63	(0.366, 0.595)／ (0.259, 0.675)*	70,000h相当*
5	構造式(3)-p	0.77	238-165=73	(0.392, 0.602)／ (0.331, 0.642)	40,000h相当
6	構造式(3)-m	0.63	273-159=114*	(0.361, 0.601)／ (0.288, 0.633)	70,000h相当*
7	構造式(3)-o	0.75	230-158=72	(0.331, 0.619)／ (0.247, 0.695)*	80,000h相当*
8	構造式(7)	0.59	276-196=80*	(0.358, 0.604)／ (0.265, 0.680)*	70,000h相当*
9	構造式(9)	0.65	N.D.-198=N.D.*	(0.266, 0.572)／ (0.207, 0.662)*	17,000h相当
10	構造式(11)	0.61	210-147=63	(0.329, 0.601)*／ (0.225, 0.674)*	13,000h相当

緑色の色度標準値 sRGB (0.300,0.600) ／ NTSC (0.210, 0.710)

\* 良好な特性値

上記表 1 に示すように、各実施例 1 ～ 10 で合成した各有機発光材料（ジフルオランテニル体）は、次のような効果が確認された。

#### < 実施例 1 >

- 5 実施例 1 で合成した構造式（1）に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.77 と高い値を示した。また、結晶化温度（T<sub>c</sub>）とガラス転移温度（T<sub>g</sub>）との差が 69℃ と大きな値を示すことから高いアモ

ルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(1)の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.358, 0.598)となりsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.285, 0.677)となりNTSC標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(1)に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命10,000時間以上にも達することが確認された。

#### <実施例2>

- 10 実施例2で合成した構造式(2)-pに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.75と高い値を示した。また、結晶化温度( $T_c$ )とガラス転移温度( $T_g$ )との差が73℃と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(2)-pの材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば
- 15 (0.400, 0.572)となりsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.359, 0.627)となりNTSC標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(2)-pに示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命35,000時間相当に
- 20 も達することが確認された。

#### <実施例3>

- 実施例3で合成した構造式(2)-mに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.69と高い値を示した。また、結晶化温度( $T_c$ )とガラス転移温度( $T_g$ )との差が91℃と大きな値を示すことから非常に
- 25 高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(2)-mの材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造で

あれば (0.359, 0.604) となり sRGB 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.290, 0.681) となり NTSC 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (2) -m に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 65,000 時間相当にも達することが確認された。

以上、特に、構造式 (2) -m に示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の長寿命化が図られることが確認された。

#### <実施例 4>

実施例 4 で合成した構造式 (2) -o に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.32 であった。また、結晶化温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) との差が 63℃ と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (2) -o の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.366, 0.595) となり sRGB 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.259, 0.675) となり NTSC 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (2) -o に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 70,000 時間相当にも達することが確認された。

以上、特に、構造式 (2) -o に示す有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、NTSC 標準に対する非常に純度の高い緑色発光と、長寿命化が図られることが確認された。

### <実施例 5>

実施例 5 で合成した構造式 (3) -p に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.77 であった。また、結晶化温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) との差が 73 °C と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (3) -p の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.392, 0.602) となり sRGB 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.331, 0.642) となり NTSC 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。

また、このような構造式 (3) -p に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 40,000 時間相当にも達することが確認された。

### <実施例 6>

実施例 6 で合成した構造式 (3) -m に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.63 であった。また、結晶化温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) との差が 114 °C と大きな値を示すことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (3) -m の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.361, 0.601) であり sRGB 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.288, 0.633) となり NTSC 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (3) -m に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 70,000 時間相当にも達することが確認された。

以上、特に、構造式 (3) -m に示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電

界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、長寿命化が図られることが確認された。

#### <実施例 7>

実施例 7 で合成した構造式 (3) -o に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.75 であった。また、結晶化温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) との差が 72℃ と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (3) -o の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.331, 0.619) であり sRGB 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.235, 0.699) となり NTSC 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (3) -o に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 80,000 時間相当にも達することが確認された。

15 以上、特に、構造式 (3) -o に示す有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、NTSC 標準に対する非常に純度の高い緑色発光と、長寿命化が図られることが確認された。

#### <実施例 8>

20 実施例 8 で合成した構造式 (7) に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.59 であった。また、結晶化温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) との差が 80℃ と大きな値を示すことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (7) の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.358, 0.604) であり sRGB 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.265, 0.68

0) となり N T S C 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (7) に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 70,000 時間相当にも達することが確認された。

- 5      以上、特に、構造式 (7) に示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、N T S C 標準に対する非常に純度の高い緑色発光と、長寿命化が図られることが確認された。

10    < 実施例 9 >

- 実施例 9 で合成した構造式 (9) に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.65 であった。また、熱分析時に結晶化温度 ( $T_c$ ) は観測されなかった (N. D.) ことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (9) の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.266, 0.572) であり s R G B 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.207, 0.662) となり N T S C 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (9) に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 17,000 時間相当にも達することが確認された。
- 15      以上、特に、構造式 (9) に示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、N T S C 標準に対する非常に純度の高い緑色発光が得られることが確認された。
- 20      < 実施例 10 >

実施例 10 で合成した構造式 (11) に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.61 であった。また、結晶化温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) との差が 63℃ と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (11) の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.329, 0.601) であり sRGB 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.225, 0.674) となり NTSC 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (11) に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 13,000 時間相当にも達することが確認された。

以上、特に、構造式 (11) に示す有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、有機電界発光素子の、sRGB 標準および NTSC 標準に対する非常に純度の高い緑色発光が得られることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

以上説明した本発明の第 1 の有機発光材料および第 2 の有機発光材料によれば、耐性が高く劣化が小さく抑えられ、かつ発光効率および色純度が十分に良好な緑色発光の有機素子を得ることが可能になる。またこの結果、このような有機発光材料を有機層に用いた有機素子と共に、赤色発光素子および青色発光素子を 1 組にして画素を構成することにより、色再現性の高いフルカラー表示が可能になる。

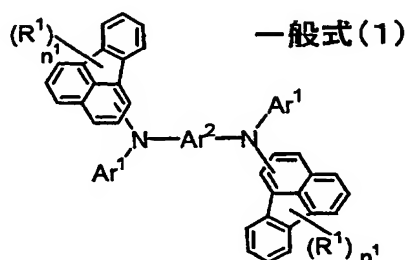
また、本発明の有機材料の製造方法によれば、上述した緑色発光の発光層を構成する材料として適する有機材料を合成することが可能である。



## 請求の範囲

1. 下記一般式（１）で示され、緑色発光する素子の発光層に用いられる

5 ことを特徴とする有機発光材料。



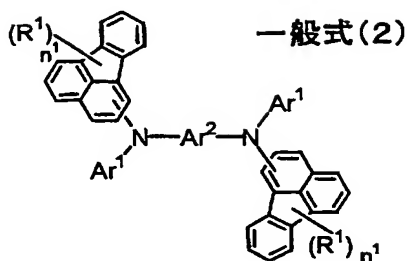
ただし、一般式（１）中において、 $n^1$ は０以上３以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数１０以下のアルキル基であり、 $Ar^1$ は炭素数２０以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数１０以下の置換基を有しても良い一価基であり、 $Ar^2$ は環数１～３の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数３０以下の環集合体から誘導され炭素数４以下の置換基を有しても良い二価基である。

2. 請求項１記載の有機発光材料において、

前記一般式（１）中の $Ar^1$ が無置換のフェニル基であり、 $n^1$ が０であり、 $Ar^2$ が無置換のビフェニルから誘導される二価基である

ことを特徴とする有機発光材料。

3. 下記一般式（２）で示される有機発光材料。



一般式(2) 中において、 $n^1$ は0以上3以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数10以下のアルキル基であり、 $Ar^1$ は炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数10以下の置換基を有しても良い一価基であり、 $Ar^2$ は環数1～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基である。ただし、前記一価基が無置換のフェニル基であり、かつ前記二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基であり、かつ2つのフルオランテンが位置番号3で窒素に結合している場合を除く。

4. 請求項3記載の有機発光材料において、

前記一般式(2) に示される有機発光材料は、緑色発光の有機素子の発光層に用いられる発光性材料である

ことを特徴とする有機発光材料。

5. 請求項3記載の有機発光材料において、

前記一般式(2) 中の $Ar^2$ を構成する環集合体は、ビフェニル、ビナフチル、またはビアントラセニルである

ことを特徴とする有機発光材料。

6. 請求項3記載の有機発光材料において、

前記一般式(2) 中の、 $Ar^1$ を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基が、炭素数10以下の置換基を有している

ことを特徴とする有機発光材料。

7. 請求項6記載の有機発光材料において、

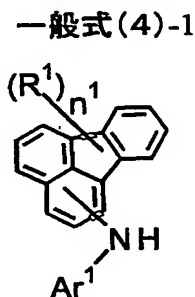
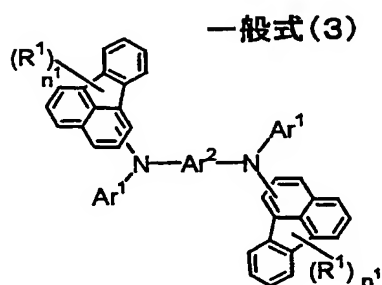
前記炭素数10以下の置換基は、メチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基である

5 ことを特徴とする有機発光材料。

8. 下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式(4)-1に示す化合物および一般式(4)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。



一般式(4)-2



10

ただし、一般式(3)および一般式(4)-1中において、 $n^1$ は0以上3以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数10以下のアルキル基であり、 $Ar^1$ は炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数10以下の置換基を有しても良い一価基である。また、一般式(3)

15 および一般式(4)-2中において、 $Ar^2$ は環数1~3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基である。さらに、一般式(4)-2中において、 $X^1$ は、ハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキルカンスルホン酸エステル基である。

20 9. 請求項8記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式(4)-2中の $Ar^2$ を構成する環集合体がビフェニル、ピナ

フチル、またはビアントラセニルのうちの 1 つである

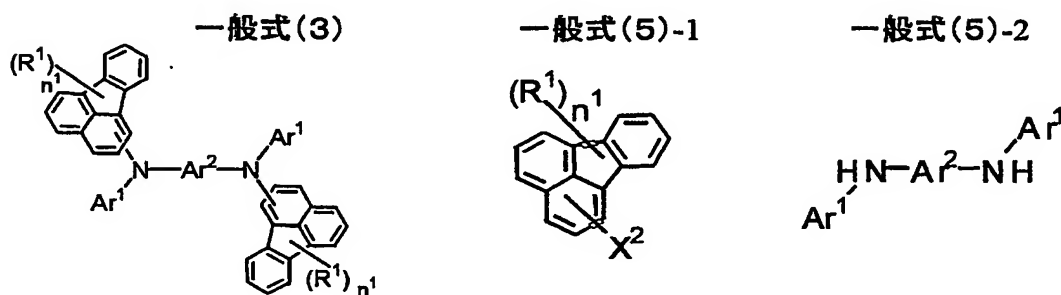
ことを特徴とする有機材料の製造方法。

10. 下記一般式 (3) に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式 (5) -1 に示す化合物および一般式 (5) -2 に示す化合物

5 を、金属触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。



ただし、一般式 (3) および一般式 (5) -1 中において、 $n^1$  は 0 以上 3

以下の整数であり、 $R^1$  は炭素数 10 以下のアルキル基である。また、一

10 般式 (5) -1 中において、 $X^2$  はハロゲン原子あるいはペルフルオロアル

キカンスルホン酸エステル基である。さらに、一般式 (3) および一般

式 (5) -2 中において、 $Ar^1$  は炭素数 20 以下の単環あるいは縮環式芳

香族炭化水素から誘導され炭素数 10 以下の置換基を有しても良い一価

基であり、 $Ar^2$  は環数 1 ~ 3 の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構

15 成された炭素原子数 30 以下の環集合体から誘導され炭素数 4 以下の置

換基を有しても良い二価基である。

11. 請求項 10 記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式 (5) -2 中の  $Ar^2$  を構成する環集合体がビフェニル、ビナ

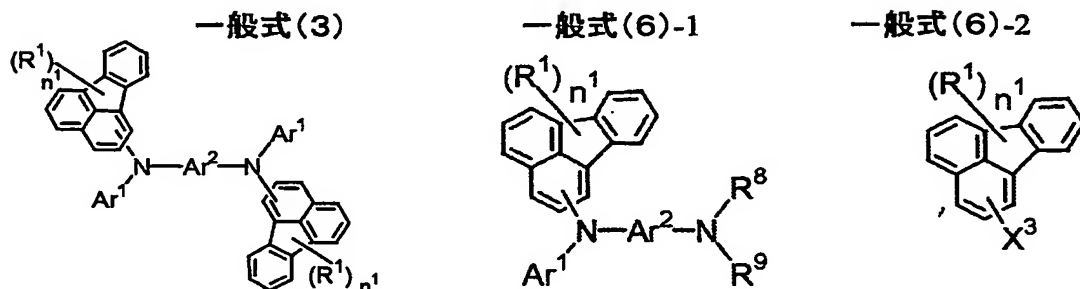
フチル、またはビアントラセニルのうちの 1 つである

20 ことを特徴とする有機材料の製造方法。

12. 下記一般式 (3) に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式(6)-1に示す化合物および一般式(6)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。



- 5     ただし、一般式(3)、一般式(6)-1および(6)-2中において、  
 $n^1$ は0以上3以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数10以下のアルキル基である。また、一般式(3)および一般式(6)-1中において、 $Ar^1$ は炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数10以下の置換基を有しても良い一価基であり、 $Ar^2$ は環数1~3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基である。  
 10     また、一般式(6)-1中において、 $R^8$ は水素原子或いは $Ar^1$ であり、 $R^9$ は水素原子である。さらに、一般式(6)-2中において、 $X^3$ はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基である。

- 15     13.     請求項12記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式(6)-1中の $Ar^2$ を構成する環集合体がビフェニル、ピナフチル、またはビアントラセニルのうちの1つである

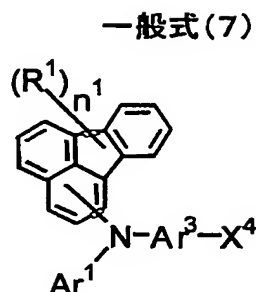
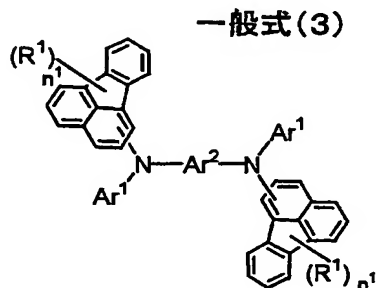
ことを特徴とする有機材料の製造方法。

14.     下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法であって、

- 20     下記一般式(7)に示す化合物を、等量の金属、金属塩あるいは金属

触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。



ただし、一般式(3)および一般式(7)中において、 $n^1$ は0以上3  
 5 以下の整数であり、 $R^1$ は炭素数10以下のアルキル基であり、 $Ar^1$ は  
 炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素  
 数10以下の置換基を有しても良い一価基である。また、一般式(3)  
 中において、 $Ar^2$ は環数1～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で  
 構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導され炭素数4以下の  
 10 置換基を有しても良い二価基である。さらに、一般式(7)中において、  
 $Ar^3$ は環数1～3の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され  
 炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基であり、 $X^4$ はハロゲン原子  
 あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基である。

15. 請求項14記載の有機材料の製造方法において、

15 前記一般式(7)に示す化合物 $X^4$ をマグネシウムハライド、ボロン酸  
 あるいはボロン酸エステルに変換した化合物と、一般式(7)に示す化  
 合物とを反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

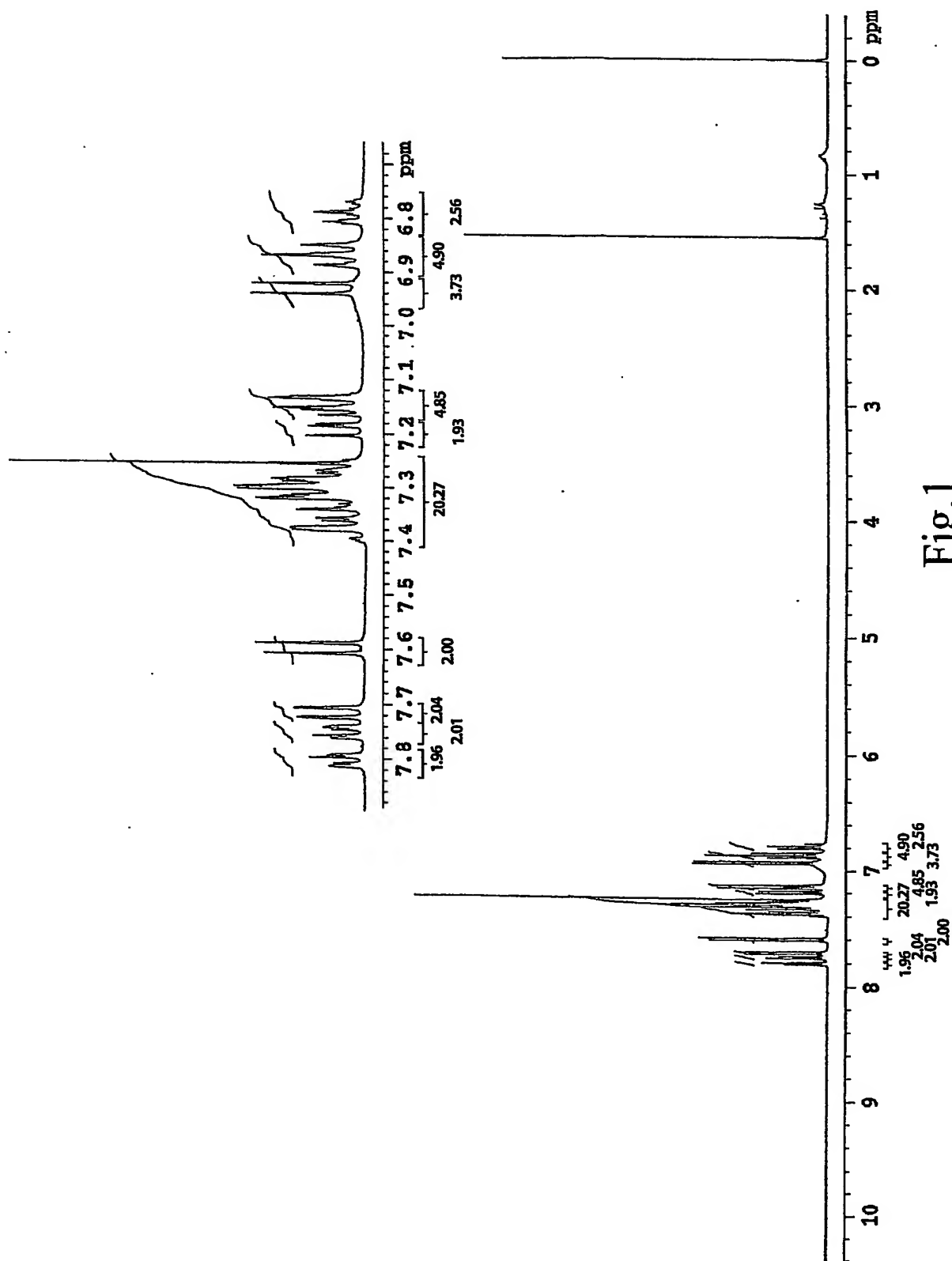
16. 請求項14記載の有機材料の製造方法において、

20 前記一般式(7)中の $Ar^3$ は、ベンゼン、ナフタレン、或いはアント  
 ラセンから誘導された二価基である

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

1/1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016803

BEST AVAILABLE COPY

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C07C211/61, C07C209/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C07C211/61, C07C209/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA FILE (STN), REGISTRY FILE (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-234681 A (Eastman Kodak Co.), 10 September, 1993 (10.09.93), & US 5061569 A & EP 468528 A1	1-7 8-13
X Y	JP 8-199162 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), Claims; Par. Nos. [0014], [0017] (Family: none)	1,3-7 8-13
X Y A	JP 2000-16973 A (Canon Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), & EP 953624 A1 & US 2003/0207153 A1	1,3-7 8-13 14-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January, 2005 (18.01.05)

Date of mailing of the international search report

08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016803

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-238502 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; Par. Nos. [0015], [0032] (Family: none)	1, 3-7 8, 9
Y	JP 11-312587 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 November, 1999 (09.11.99), Par. Nos. [0034] to [0040] (Family: none)	10-13
P, X	JP 2004-189700 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7
P, X	JP 2004-262761 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims; Par. No. [0015] & WO 2004/63142 A1	1-7
E, X	JP 2004-323509 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims; Par. Nos. [0070], [0049] to [0056] (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12
E, X	JP 2004-339064 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims; Par. Nos. [0015], [0030] (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C07C211/61, C07C209/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C09K11/06, H05B33/14, C07C211/61, C07C209/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA FILE (STN)、REGISTRY FILE (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 5-234681 A (イースマン コダック カンパニー) 1993.09.10 & US 5061569 A & EP 468528 A1	1-7 8-13
X Y	J P 8-199162 A (出光興産株式会社) 1996.08.06、特 許請求の範囲、【0014】、【0017】(ファミリーなし)	1,3-7 8-13
X Y A	J P 2000-16973 A (キャノン株式会社) 2000.01.18 & EP 953624 A1 & US 2003/0207153 A1	1,3-7 8-13 14-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18.01.2005	国際調査報告の発送日
		08.02.2005
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 V 9 2 7 9
日本国特許庁 (ISA/J.P.)	渡辺 陽子	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3483
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2003-238502 A (三井化学株式会社) 2003. 08. 27、特許請求の範囲、【0015】、【0032】(ファミリーなし)	1, 3-7 8, 9
Y	J P 11-312587 A (三菱化学株式会社) 1999. 11. 09 【0034】～【0040】(ファミリーなし)	10-13
PX	J P 2004-189700 A (三井化学株式会社) 2004. 07. 08、特許請求の範囲、【0010】(ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7
PX	J P 2004-262761 A (出光興産株式会社) 2004. 09. 24、特許請求の範囲、【0015】& WO 2004/63142 A1	1-7
EX	J P 2004-323509 A (三菱化学株式会社) 2004. 11. 18、特許請求の範囲、【0070】 【0049】 - 【0056】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12
EX	J P 2004-339064 A (三井化学株式会社) 2004. 12. 02、特許請求の範囲、【0015】 【0030】(ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**